

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-255859

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 18/32

C 0 8 G 18/32

A

18/38

18/38

Z

18/42

18/42

Z

18/44

18/44

Z

18/69

18/69

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-63625

(71) 出願人 593104615

仲矢 忠雄

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月13日

大阪府茨木市北春日丘4丁目2-29

(72) 発明者 仲矢 忠雄

大阪府茨木市北春日丘4丁目2番29号

(74) 代理人 弁理士 大垣 孝

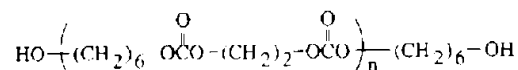
(54) 【発明の名称】 ポリウレタン、眼鏡用レンズ材料、コンタクトレンズ材料、レンズ、ポリウレタンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 眼鏡用レンズ材料やコンタクトレンズ材料として好適で、従来より屈折率が高いポリウレタンを提供する。

【解決手段】 下記式で示すポリカーボネート骨格を有するジオールと、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンと、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)とを、ジメチルアセトアミド中で反応させて合成したポリウレタン。

【化1】

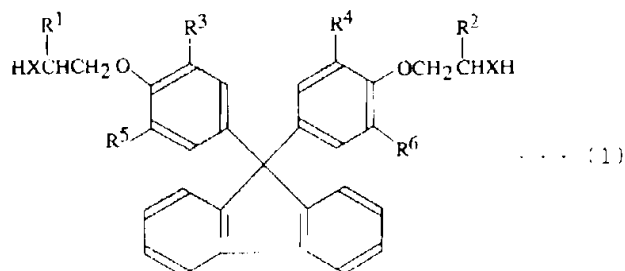


【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジイソシアナートと、下記式(1)で示されるジオール又はジチオールとを反応させて合成されたことを特徴とするポリウレタン（ただし、式(1)中の R^1 、 R^2 各々は、水素原子、メチル基又はフェニル基であり、互いが同じでも異なっても良い。また、

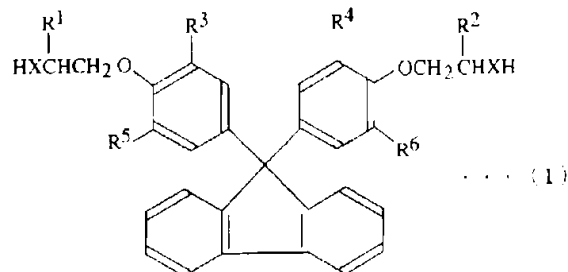
R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 各々は、水素原子又はハロゲン原子であり、互いが同じでも一部異なっても全部異なっても良い。また、Xは、酸素原子又はイオウ原子である。）。

【化1】



【請求項2】 ジイソシアナートと、下記式(1)で示されるジオール又はジチオールと、下記(2)式で示される高分子ジオールとを反応させて合成されたことを特徴とするポリウレタン（ただし、式(1)中の R^1 、 R^2 各々は、水素原子、メチル基又はフェニル基であり、互いが同じでも異なっても良い。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 各々は、水素原子又はハロゲン原子であり、互いが同じでも一部異なっても全部異なっても良い。また、Xは、酸素原子又はイオウ原子である。また、(2)式中のXは、ポリカーボネート骨格、ポリエステル骨格又はポリブタジエン骨格である。）。

【化2】

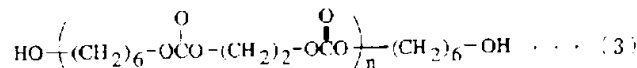


【請求項3】 請求項1又は2に記載のポリウレタンにおいて、前記 R^1 ～ R^2 各々が、水素原子であることを特徴とするポリウレタン。

【請求項4】 請求項3に記載のポリウレタンにおい

て、前記高分子ジオールが、ポリカーボネート骨格を有する重量平均分子量500～9000の下記式(3)で示されるジオールであることを特徴とするポリウレタン。

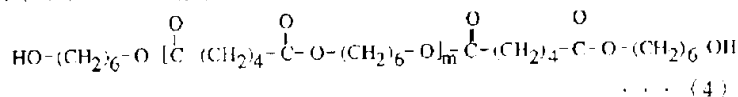
【化3】



【請求項5】 請求項3に記載のポリウレタンにおいて、前記高分子ジオールが、ポリエステル骨格を有する重量

平均分子量1000～4000の下記式(4)で示されるジオールであることを特徴とするポリウレタン。

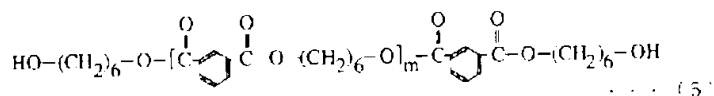
【化4】



【請求項6】 請求項3に記載のポリウレタンにおいて、前記高分子ジオールが、ポリブタジエン骨格を有する重

量平均分子量500～3000の下記式(5)で示されるジオールであることを特徴とするポリウレタン。

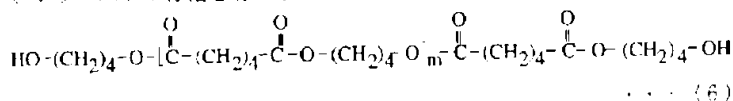
【化5】



【請求項7】 請求項5に記載のポリウレタンにおいて、
前記高分子ジオールが、ポリエステル骨格を有する重量

平均分子量500～5000の下記式(6)で示される
ジオールであることを特徴とするポリウレタン

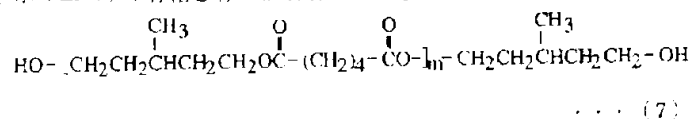
【化6】



【請求項8】 請求項5に記載のポリウレタンにおいて、
前記高分子ジオールが、ポリエステル骨格を有する重量

平均分子量500～3000の下記式(7)で示される
ジオールであることを特徴とするポリウレタン

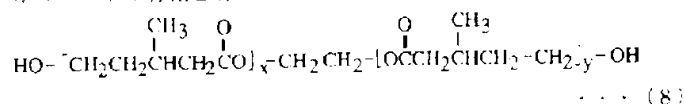
【化7】



【請求項9】 請求項5に記載のポリウレタンにおいて、
前記高分子ジオールが、ポリエステル骨格を有する重量

平均分子量500～5000の下記式(8)で示される
ジオールであることを特徴とするポリウレタン

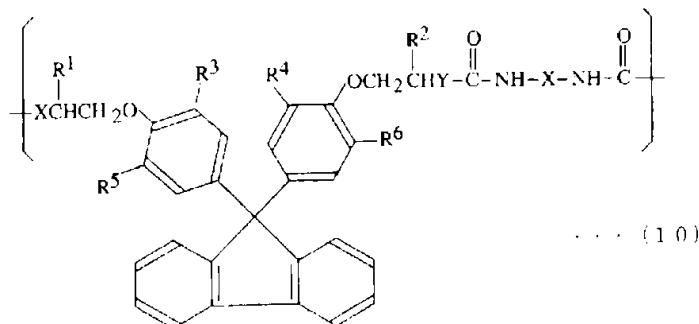
【化8】



【請求項10】 下記式(10)で示される繰り返し単位を有することを特徴とするポリウレタン(ただし、式(10)中のR¹、R²各々は、水素原子、メチル基又はフェニル基であり、互いが同じでも異なっても良い。また、R³、R⁴、R⁵、R⁶各々は、水素原子又はハ

ロゲン原子であり、互いが同じでも一部異なっても全部異なっても良い。また、Yは、酸素原子又はイオウ原子である。また、Xはジイソシアナートの残基であるアリール基又はアルキレン基である。)

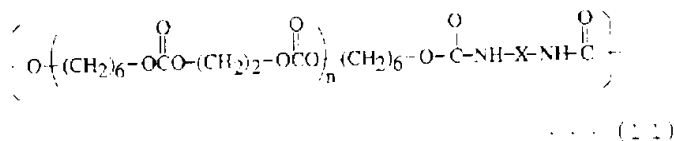
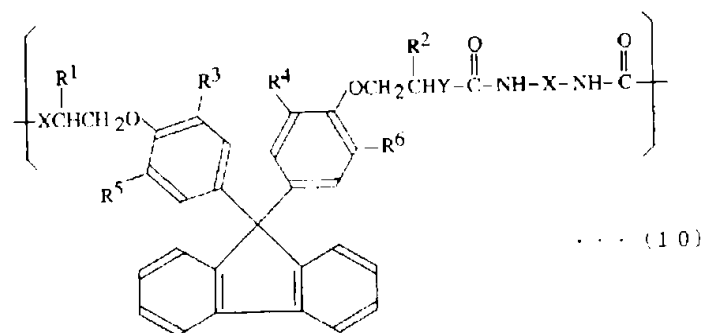
【化9】



【請求項11】 下記式(10)で示される繰り返し単位と、重量平均分子量500～1000の下記式(11)で示される繰り返し単位とを有することを特徴とするポリウレタン(ただし、式(10)中のR¹、R²各々は、水素原子、メチル基又はフェニル基であり、互いが同じでも異なっても良い。また、R³、R⁴、R⁵、R⁶各々は、水素原子又はハロゲン原子であり、互いが

同じでも一部異なっても全部異なっても良い。また、Yは、酸素原子又はイオウ原子である。また、Xはジイソシアナートの残基であるアリール基又はアルキレン基である。(11)式中のXはジイソシアナートの残基であるアリール基又はアルキレン基である。)

【化10】



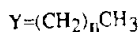
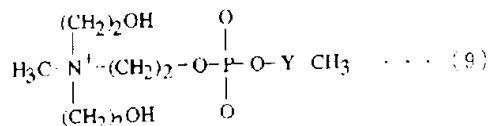
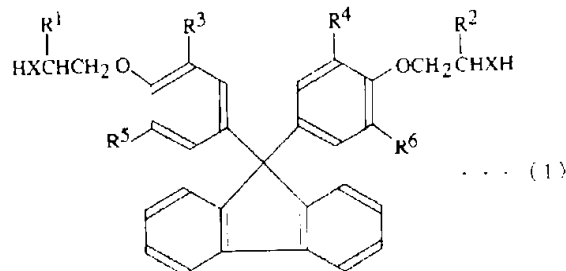
【請求項12】 請求項1又は3に記載のポリウレタンにおいて、

前記ジイソシアナートが、式、 $\text{O}=\text{C}-\text{N}=\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ で示されるジイソシアナートであることを特徴とするポリウレタン（ただし、該式中のRは、アルキル基を有することができるジフェニルメタン基又はアルキル基を有することができるジシクロヘキシルメタン基である。）。

【請求項13】 ジイソシアナートと、下記式（1）で示されるジオール又はジチオールと、下記式（2）で示される高分子ジオールと、下記式（9）で示されるジオ

ールとを反応させて合成されたことを特徴とするポリウレタン（ただし、式（1）中のR¹、R²各々は、水素原子、メチル基又はフェニル基であり、互いが同じでも異なっても良い。また、R³、R⁴、R⁵、R⁶各々は、水素原子又はハロゲン原子であり、互いが同じでも一部異なっても全部異なっても良い。また、Nは、酸素原子又はイオウ原子である。式（2）中のXは、ポリカーボネート残基、ポリエステル残基又はポリブタジエン残基である。式（9）中のnは1～20である。）。

【化11】



【請求項14】 請求項13に記載のポリウレタンにおいて、

前記式（1）、（2）、（9）で示される各ジオールの合計量に対する、式（1）で示されるジオールの比率が5～90モル%、式（2）で示されるジオールの割合が5～90モル%、式（9）で示されるジオールの割合が5～90モル%であることを特徴とするポリウレタン。

【請求項15】 請求項13に記載のポリウレタンにおいて、

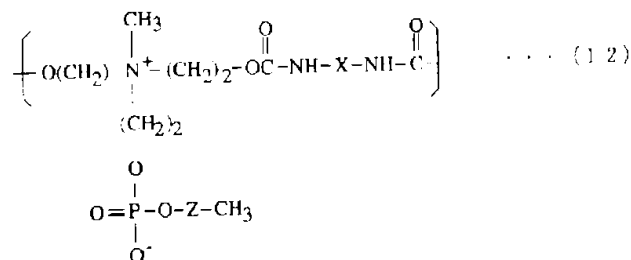
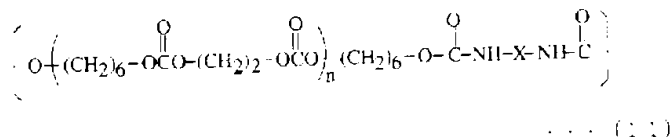
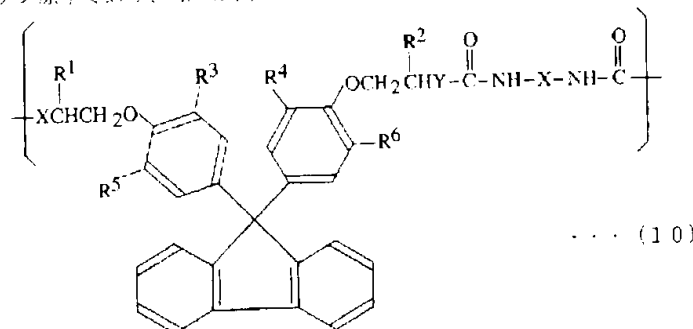
前記式（1）、（2）、（9）で示される各ジオールの合計量に対する、式（1）で示されるジオールの比率が30～80モル%、式（2）で示されるジオールの比率が10～50モル%、式（9）で示されるジオールの比率が10～40モル%であることを特徴とするポリウレタン。

タン

【請求項16】 下記式(10)で示される繰り返し単位と、重量平均分子量が500～1000の下記式(11)で示される繰り返し単位と、下記式(12)で示される繰り返し単位とを有することを特徴とするポリウレタン(ただし、式(10)中の R^1 、 R^2 各々は、水素原子、メチル基又はフェニル基であり、互いが同じでも異なっても良い。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 各々は、水素原子又はハロゲン原子であり、互いが同じでも

部異なっても全部異なっても良い。また、Yは、酸素原子又はイオウ原子である。また、Xはジイソシナートの残基であるアリール基又はアルキレン基である。また、式(11)式中のXは、ジイソシナートの残基であるアリール基又はアルキレン基である。また、式(12)中のXは、ジイソシナートの残基であるアリール基又はアルキレン基であり、Zは炭素数1～20のアルキレン基である。)

【化12】



【請求項17】 請求項16に記載のポリウレタンにおいて、

前記式(10)で示される繰り返し単位と、前記式(11)で示される繰り返し単位と、前記式(12)で示される繰り返し単位との合計量に対する、前記式(10)で示される繰り返し単位の比率が5～90モル%および前記式(11)で示す繰り返し単位の比率が5～90モル%であることを特徴とするポリウレタン

【請求項18】 請求項16に記載のポリウレタンにおいて、

前記式(10)で示される繰り返し単位と、前記式(11)で示される繰り返し単位と、前記式(12)で示される繰り返し単位との合計量に対する、前記式(10)で示される繰り返し単位の比率が30～80モル%、前記式(11)で示す繰り返し単位の比率が10～50モル%および前記式(12)で示される繰り返し単位の比率が10～40モル%であることを特徴とするポリウレタン。

【請求項19】 請求項16に記載のポリウレタンにおいて、

前記式(10)で示される繰り返し単位と、前記式(11)で示される繰り返し単位と、前記式(12)で示される繰り返し単位との合計量に対する、前記式(10)で示される繰り返し単位の比率が5～90モル%、前記式(11)で示す繰り返し単位の比率が5～90モル%、および前記式(12)で示される繰り返し単位の比率が5～90モル%であることを特徴とするポリウレタン。

【請求項20】 請求項1～19のいずれか1項に記載のポリウレタンにおいて、

重量平均分子量が10000～30000であることを特徴とするポリウレタン

【請求項21】 請求項1～20のいずれか1項に記載のポリウレタンにおいて、

屈折率が1.78以上であることを特徴とするポリウレタン

【請求項22】 請求項1～21のいずれか1項に記載

のポリウレタンからなることを特徴とする眼鏡用レンズ材料

【請求項23】 請求項1～21のいずれか1項に記載のポリウレタンからなることを特徴とするコンタクトレンズ材料。

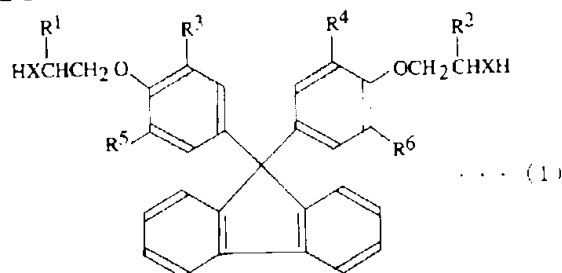
【請求項24】 請求項1～21のいずれか1項に記載のポリウレタンからなることを特徴とする眼鏡用のレンズ。

【請求項25】 請求項1～21のいずれか1項に記載

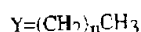
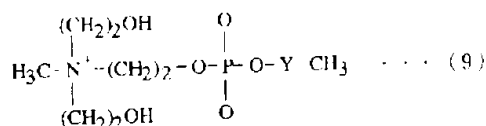
のポリウレタンからなることを特徴とするコンタクトレンズ用のレンズ

【請求項26】 下記式(1)で示されるジオールと下記式(2)で示されるジオールと有機ジイソシアナートを反応させることにより得られるウレタンプレポリマーと、下記式(9)で示されるジオールとを反応させることを特徴とするポリウレタンの製造方法。

【化13】



... (1)



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えば眼鏡用レンズ材料やコンタクトレンズ材料として好適なポリウレタン（ポリウレタンユリア、ポリチオウレタン、ポリチオウレタンユリアを含む）、これを用いた眼鏡レンズ材料、コンタクトレンズ材料、眼鏡レンズ、コンタクトレンズおよび、該ポリウレタンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】眼鏡用レンズ材料やコンタクトレンズ材料として、各種の樹脂が使用されている。これらの材料には、屈折率が高いこと、複屈折率が小さいこと、透明性に優れること、適当な機械的強度を有すること等が求められる。さらに眼鏡用レンズ材料には、硬度が高いことが求められ、コンタクトレンズ材料には、柔軟性が高いこと、酸素透過性が高いこと等が求められる。

【0003】上記のような要求を満たす樹脂として、ジイソシアナートおよびジオールを原料として合成されたポリウレタンがある。そして、このようなポリウレタンの一例として、各種の有機ジイソシアナートと、フルオレン骨格を有するジオールとを重付加反応させて合成されたポリウレタンがある（例：特開平8-3260号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のポリウレタンは屈折率が1.5程度のものであった。この発明の目的は、透明性、機械的強度、酸素透過性、複屈折率等は少なくとも従来と同様の特性を示し、屈折率が従来より高いポリウレタンを提供することにある。また、このようなポリウレタンからなる眼鏡用レンズ材料、コンタクトレンズ材料、眼鏡用レンズ、コンタクトレンズと、このようなポリウレタンの製造方法とを提供することにある。

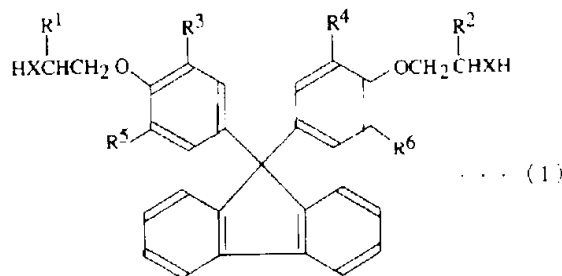
【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、上記目的の達成を図るため、この出願に係る発明者は、種々の検討をした。その結果、ジイソシアナート（有機ジイソシアナート）と反応（ウレタン重合）させるジオールとして、①：フルオレン骨格を有する特定のジオール、または、②：フルオレン骨格を有する該特定のジオールおよびカーボネート骨格或いはポリエステル骨格（カーボネート残基又はポリエステル残基）を有する高分子ジオール、または、③：フルオレン骨格を有する該特定のジオール、カーボネート骨格或いはポリエステル骨格（カーボネート残基又はポリエステル残基）を有する高分子ジオールおよびリン酸系ジオールを使用して合成させたポリ

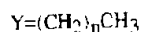
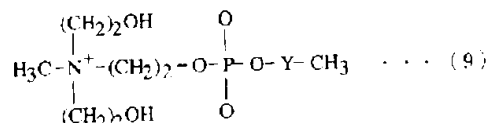
ウレタンそれぞれが、上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0006】従って、本発明は、下記式(1)で示されるジオール又はジチオール(BPAFともいう。)とジイソシアナートとを反応させることにより得られるポリウレタンである。

【0007】また、本発明は、下記式(1)で示されるジオール又はジチオール(BPAFともいう。)と、下記式(2)で示される高分子ジオールと、ジイソシアナートとを反応させることにより得られるポリウレタンである。この場合は、ジオールとして(1)式で示されるジオールのみを用いる場合より、硬度の高いポリウレタンが得られる等の利点が見られる。



... (1)



【0011】ただし、式(1)中の R^1 、 R^3 各々は、水素原子、メチル基又はフェニル基であり、互いが同じでも異なっても良い。また、 R^4 、 R^5 、 R^6 各々は、水素原子又はハロゲン原子であり、互いが同じでも一部異なっても全部異なっても良い。また、Xは、酸素原子又はイオウ原子である。また、式(2)中のXは、ポリカーボネート骨格、ポリエステル骨格又はポリブタジエン骨格である。また、式(9)中のnは1~20である。

【0012】本発明を実施するに当たり、上記の3種のジオールを用いる場合は、これらジオールの合計量に対するBPAFの比率が5モル%以上、好ましくは30モル%以上、90モル%以下、好ましくは80モル%以下、PBDの比率が5モル%以上、好ましくは10モル%以上、90モル%以下、好ましくは50モル%以下、BESFの比率が5モル%以上、好ましくは10モル%以上、90モル%以下、好ましくは40モル%以下とするのが好ましい。眼鏡用やコンタクトレンズ用材料とし

【0008】また、本発明は、下記式(1)で示されるジオール又はジチオール(BPAFともいう。)と、下記式(2)で示される高分子ジオールと、下記式(9)で示されるジオールとを反応させることにより得られるポリウレタンである。(9)式で示されるジオールを用いると、そうしない場合に比べ、生体適合性が向上する。そのため、コンタクトレンズ材料としてより好ましい。

【0009】また、本発明は、上記のいずれかのポリウレタンからなる眼鏡用レンズ材料、コンタクトレンズ材料、眼鏡用またはコンタクトレンズ用レンズである。

【0010】

【化1-4】

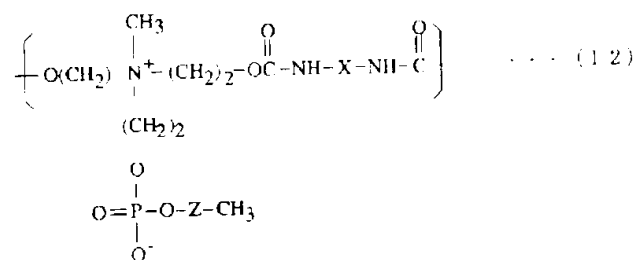
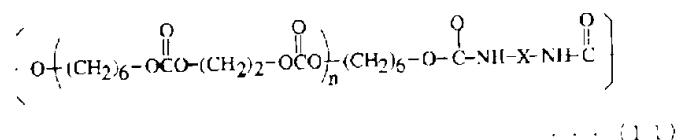
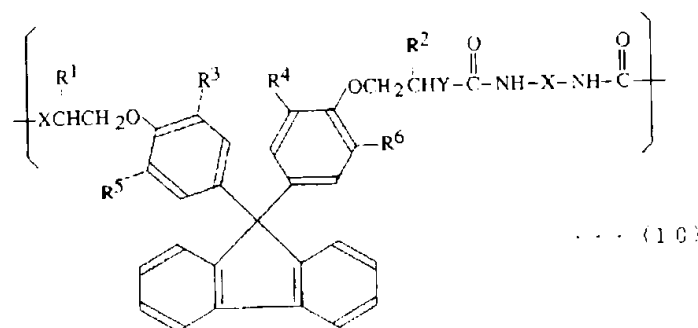
て好適なポリウレタンが得られる。

【0013】本発明の1つの好適例は、下記式(10)で示される繰り返し単位(BPAFユニットともいう。)および下記式(11)で示される繰り返し単位(FBDユニットともいう。)を有するポリウレタン並びに該ポリウレタンからなる眼鏡用レンズ材料、コンタクトレンズ材料、眼鏡用またはコンタクトレンズ用レンズである。

【0014】本発明の別の1つの好適例は、下記式(10)で示される繰り返し単位(BPAFユニットともいう。)と、下記式(11)で示される繰り返し単位(FBDユニットともいう。)および下記式(12)で示される繰り返し単位(BESFユニットともいう。)を有するポリウレタン並びに該ポリウレタンからなる眼鏡用レンズ材料、コンタクトレンズ材料、眼鏡用またはコンタクトレンズ用レンズである。

【0015】

【化1-5】



【0016】ただし、式(10)中の R^1 、 R^2 各々は、水素原子、メチル基又はフェニル基であり、互いが同じでも異なっても良い。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 各々は、水素原子又はハロゲン原子であり、互いが同じでも一部異なっても全部異なっても良い。また、 Y は、酸素原子又はイオウ原子である。また、 X はジイソシアナートの残基であるアリール基又はアルキレン基である。また、式(11)式中の X は、ジイソシアナートの残基であるアリール基又はアルキレン基である。また、式(12)中の X は、ジイソシアナートの残基であるアリール基又はアルキレン基であり、 Z は炭素数1～20のアルキレン基である。

【0017】BPAFユニット、PBDユニットおよびBESFユニットを有する構成の場合、これらユニットの合計量に対する、BPAFユニットの比率が5モル%以上、好ましくは30モル%以上、90モル%以下、好ましくは80モル%以下、PBDユニットの比率が5モル%以上、好ましくは10モル%以上、90モル%以下、好ましくは50モル%以下、BESFユニットの比率が5モル%以上、好ましくは10モル%以上、90モル%以下、好ましくは40モル%以下とするのが好ましい。眼鏡用やコンタクトレンズ用材料として好適なポリウレタンが得られるからである。

【0018】また、これらBPAFユニット、PBDユニットおよびBESFユニットを有する構成の場合、これらユニットの合計量に対する、BPAFユニットの比率が5モル%以上、好ましくは20モル%以上、更に好

ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上、90モル%以下、好ましくは80モル%以下、更に好ましくは70モル%以下であり、PBDユニットの比率が5モル%以上、好ましくは10モル%以上、更に好ましくは15モル%以上、90モル%以下、好ましくは70モル%以下、更に好ましくは50モル%以下であり、BESFユニットの比率が5モル%以上、好ましくは10モル%以上、更に好ましくは15モル%以上、90モル%以下、好ましくは70モル%以下、更に好ましくは50モル%以下、特に好ましくは40モル%以下とするのが好ましい。眼鏡用やコンタクトレンズ用材料として好適なポリウレタンが得られるからである。

【0019】また、本発明のポリウレタンの重量平均分子量は10000以上、好ましくは20000以上、30000以下、好ましくは10000以下とするのが好適である。眼鏡用や、コンタクトレンズ用材料として好適なポリウレタンが得られるからである。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、この出願の各発明の実施の形態について説明する。本発明のポリウレタンは、BPAFとジイソシアナート、または、BPAFおよびPBDとジイソシアナート、または、BPAF、PBDおよびBESFとジイソシアナートとを反応(ウレタン重合)させることにより製造することができる。

【0021】具体的には、等モル程度の上記ジオールとジイソシアナートとを反応させることにより、本発明のポリウレタンを効率的に製造することができる。

【0022】例えば、BPAPおよびPBDと有機ジイソシアナートとを反応させることにより、両末端にイソシアナート基を有するBPAP-PBDプレポリマーを製造できる。そして、該BPAP-PBDプレポリマーとBESPとを反応させることにより、本発明の1形態のポリウレタンを効率よく製造することができる。

【0023】BPAPおよびPBDと有機ジイソシアナートとは、溶媒の存在下又は不存在下で、必要に応じて攪拌しながら、温度50℃以上、好ましくは60℃以上、更に好ましくは70℃以上、通常は200℃以下、好ましくは150℃以下にて、2時間以上、好ましくは4時間以上、更に好ましくは12時間以上、通常は48時間以下、好ましくは36時間以下、更に好ましくは28時間以下加熱することにより、ウレタン重合させることができる。

【0024】BPAP-PBDプレポリマーとBESPとは、溶媒の存在下又は不存在下で、必要に応じて攪拌しながら、温度60℃以上、好ましくは70℃以上、更に好ましくは90℃以上、200℃以下、好ましくは150℃以下、更に好ましくは110℃以下にて、1時間以上、好ましくは2時間以上、更に好ましくは3時間以上、24時間以下、好ましくは12時間以下加熱することにより、ウレタン重合させることができる。

【0025】溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、またはジメチルスルホキシド等を使用することができる。

【0026】また、ジイソシアナートとしては、特に限定されるものではないが、式、 $\text{OCN}-\text{G}-\text{NCO}$ で表されるジイソシアナートを使用することができる。この式中のGは、有機基であり、例えば、脂肪族炭化水素残基(例えばアルキレン基)、脂環式炭化水素残基(例えばシクロアルキレン基)又は芳香族炭化水素残基を示す。

【0027】このジイソシアナートの具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、2,4,4'-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート等の直鎖又は分岐脂肪族ジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート(水素化MDI)、イソホロンジイソシアナート等の脂肪族ジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、3,3'-メチレンジトリレン-4,4'-ジイソシアナート(TODI)、ナフタレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナート等を使用することができる。

【0028】また、ジイソシアナートとして、式、 $\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$ で表されるジイソシアナートを使用することも出来る。特にこのジイソシアナートを使用した場

合、より屈折率の高いポリウレタンを製造することができる。なお、式中のRは、アルキル基を有することができるジフェニルメタン基又はアルキル基を有することができるジシクロヘキシルメタン基を示す。

【0029】また、BPAPとしては、これに限られないが、例えば、式(1)中のR¹、R²各々が水素原子である9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(これをBPPEFともいう。)、又は、R¹、R²各々がメチル基である9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)フルオレン(これをBPPEFともいう。)を使用することができる。BPAPは、例えば、フルオレンとフェノキシエタノール又はフェノキシプロパノールとを反応させることにより、製造することができる。フルオレンとフェノキシエタノール又はフェノキシプロパノールとは、例えば、硫酸又はチオールを触媒として使用することにより反応させることができる。

【0030】また、PBDとしては、これに限られないが、重量平均分子量が500以上、好ましくは1000以上、更に好ましくは2000以上、10000以下、好ましくは5000以下、更に好ましくは3000以下のものを使用することができる。

【0031】また、式(9)で示されるBESP中のYで示される炭素数1~20のアルキレン基は、直鎖又は分岐のアルキレン基であることができ、好ましくは、直鎖のアルキレン基であり、好ましくは炭素数5以上、特に10以上、好ましくは18以下のアルキレン基である。

【0032】

【実施例】以下、本発明をいくつかの実施例により説明する。なお、以下の実施例で用いる薬品、その使用量、処理の際の温度、時間等の数値的条件は、この発明の範囲内の一例にすぎない。したがって、この発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、多くの変異又は変形を行うことができる。

【0033】1. 実施例1

ポリウレタンの合成。重量平均分子量が3500である上記の化学式(3)で示すポリカーボネート骨格を有するジオール2gと、上記の化学式(1)で示されるジオールの1種である9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(BPPEF)1.32gと、溶媒としてのジメチルアセトアミド(DMAC)30mlとを、四つ口フラスコに用意した。

【0034】ジイソシアナートの1種である4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)1.25gをDMACに溶かしたものを、上記四つ口フラスコに加え、そして、110~120℃で窒素気流下で24時間反応させ、さらに、115~125℃で窒素気流下で3時間反応させた。この反応の後、試料をエバポレータで濃縮し、さらにメタノール沈殿を行い、白色固体を得

た。この白色固体の量は4.73gであり、収率は93%であった。

【0035】得られた白色固体の元素分析を行った結果を以下に示す。

【0036】

実測値：C：65.70、H：5.64、N：2.81
計算値：C：65.41、H：5.87、N：3.01

また、この白色固体のIRスペクトルを測定した。その結果、波数1720 cm^{-1} にウレタンに帰属する吸収が、また、波数1740 cm^{-1} にカーボネートに帰属する吸収がそれぞれ確認された。

【0037】また、この白色固体のガラス転移点は90.2℃であった。

【0038】また、この白色固体の重量平均分子量は、 8×10^4 であり、また、分子量分布の分散度は1.50であった。

【0039】＜フィルムの作製＞上記の合成で得られた白色固体を10%（w/v）になるように溶媒に加えて溶かす。予め60～70℃のオープン中にガラスプレートを入れておき、このプレート上に上記溶液を展開する。このプレートを60～70℃の温度下に一晚おくことで、上記白色固体のフィルムを作製した。

【0040】このフィルムについて屈折率を測定した。屈折率は1.790（z：1.788、x：1.780、y：1.779）であった。この発明のポリウレタンは、複屈折性が小さく、かつ、従来のものに比べて高い屈折率を示すことが理解できる。

【0041】なお、ガラス転移温度は、TG-DTAおよびDSCにより測定した。TG-DTAには、装置としてセイコー電子工業製TG-DTA320Uを使用し、測定温度範囲は室温～500℃（炉温）とし、昇温速度は10℃/minとし、雰囲気は流速200 m^3/min 分の窒素雰囲気とした。DSCには、セイコー電子工業製DSC220を使用し、測定温度範囲は室温～250℃とし、昇温速度は10℃/分とし、雰囲気は流速200 m^3/min 分の窒素雰囲気とした。

【0042】重量平均分子量および分子量分布の分散度を算出するための数平均分子量は、GPCにより測定した。GPCでは、分析試料として、ポリウレタンを0.1%

1%テトラヒドロフラン溶液に調整した後、これをメンブレンフィルタ（0.45 μm ）でろ過したものを使用した。装置として東ソー株式会社製HLC-8120GPC型、SH-8020型、SC-8020型を使用し、カラムにはTSK gel-GMHXL-2本（7.8 μm ×300 mm ）を使用し、溶解液にはテトラヒドロフラン（試薬特級）を使用し、検出器には示差屈折計、紫外線可視検出器（254 nm ）を使用し、測定温度は40℃とし、測定流量は1.00 m^3/min とし、分子量標準には東ソー株式会社製ポリスチレンを使用し、注入量は100 μl とした。

【0043】屈折率の測定には、装置として（株）アタゴ製アッペ屈折計4Tを使用し、測定波長を589.3 nm （ナトリウムD線）を使用し、溶解液にはジードメタンを使用した。

【0044】なお、以下の実施例2、3各々でのガラス転移温度、重量平均分子量、分子量分布の分散度および屈折率の測定も、この実施例1での条件と同様な条件で行った。

【0045】2. 実施例2

＜ポリウレタンの合成＞重量平均分子量が3500である上記の化学式（3）で示すポリカーボネート骨格を有するジオール2gと、上記の化学式（1）で示されるジオールの1種である9,9'-ビス（（3,5'-ジプロモ）4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン1,3,2gと、溶媒としてのDMAC30 m^3/min とを、四つ口フラスコに用意した。

【0046】ジイソシアナートの1種であるMDI1,25gをDMACに溶かしたものを、上記四つ口フラスコに加え、そして、110～120℃で窒素気流下で24時間反応させ、さらに、115～125℃で窒素気流下で3時間反応させた。この反応の後、試料をエバポレータで濃縮し、さらにメタノール沈殿を行い、白色固体を得た。この白色固体の量は4.73gであり、収率は93%であった。

【0047】得られた白色固体の元素分析を行った結果を以下に示す。

【0048】

実測値：C：53.30、H：5.16、N：2.45、Br：17.05

計算値：C：53.51、H：5.03、N：2.63、Br：15.98

また、この白色固体のIRスペクトルを測定した。その結果、波数1720 cm^{-1} にウレタンに帰属する吸収が、また、波数1740 cm^{-1} にカーボネートに帰属する吸収が、また、波数640 cm^{-1} 付近にC-Br結合に帰属する吸収がそれぞれ確認された。

【0049】また、この白色固体のガラス転移点は75.3℃であった。

【0050】また、この白色固体の重量平均分子量は、 8×10^4 であり、また、分子量分布の分散度は

1.52であった。

【0051】＜フィルムの作製＞上記の合成で得られた白色固体を10%（w/v）になるように溶媒に加えて溶かす。予め60～70℃のオープン中にガラスプレートを入れておき、このプレート上に上記溶液を展開する。このプレートを60～70℃の温度下に一晚おくことで、上記白色固体のフィルムを作製した。

【0052】このフィルムについて屈折率を測定した。屈折率は1.793（z：1.791、x：1.78

9, y: 1, 795)であった。この発明のポリウレタンは、複屈折性が小さく、かつ、従来のものに比べて高い屈折率を示すことが理解できる。

【0053】3. 実施例3

ポリウレタンの合成は重量平均分子量が500である上記の化学式(3)で示すポリカーボネート骨格を有するジオール2と、上記の化学式(1)で示されるジオールの1種である9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン1, 32と、溶媒としてのDMAC 30mlとを、四つ口フラスコに用意した。

実測値: C: 61.27 H: 5.87 N: 2.88 S: 6.64

計算値: C: 60.38 H: 5.98 N: 3.10 S: 6.00

また、この白色固体のIRスペクトルを測定した。その結果、波数1720 cm^{-1} にウレタンに帰属する吸収が、また、波数1740 cm^{-1} にカーボネートに帰属する吸収が、また、波数760 cm^{-1} 付近にC-S結合に帰属する吸収が、波数2560 cm^{-1} 付近にS-H結合に帰属する吸収がそれぞれ確認された。

【0057】また、この白色固体のガラス転移点は78.1 $^{\circ}\text{C}$ であった。

【0058】また、この白色固体の重量平均分子量は、 8.0×10^4 であり、また、分子量分布の分散度は1.49であった。

【0059】＜フィルムの作製＞上記の合成で得られた白色固体を10% (w/v) になるように溶媒に加えて溶かす。予め60～70 $^{\circ}\text{C}$ のオープン中にガラスプレートを入れておき、このプレート上に上記溶液を展開する。このプレートを60～70 $^{\circ}\text{C}$ の温度下に一晩おくことで、上記白色固体のフィルムを作製した。

【0060】このフィルムについて屈折率を測定した。屈折率は1.797 (z: 1.801, x: 1.800, y: 1.795)であった。この発明のポリウレタ

【0054】ジイソシアナートの1種であるMDI1, 25gをDMACに溶かしたものを、上記四つ口フラスコに加え、そして、110～120 $^{\circ}\text{C}$ で窒素気流中で1時間反応させ、さらに115～120 $^{\circ}\text{C}$ で窒素気流中で3時間反応させた。この反応の後、試料をエボレータで濃縮し、さらにメタノール沈殿を行い、白色固体を得た。この白色固体の量は4.73gであり、収率は93%であった。

【0055】得られた白色固体の元素分析を行った結果を以下に示す。

【0056】

は、複屈折性が小さく、かつ、従来のものに比べて高い屈折率を示すことが理解できる。

【0061】

【発明の効果】上述した説明から明らかなように、この出願のポリウレタンは、ジイソシアナートと特定の1又は複数のジオールとを反応させて合成されたポリウレタンである。そのため、従来に比べて高い屈折率を示すポリウレタンが実現される。

【0062】また、眼鏡用レンズ材料やコンタクトレンズ材料に求められる、小さい複屈折性、高い透明性、適当な機械的強度を、少なくとも従来同様に示す。また、眼鏡用レンズ材料に求められる高い硬度、コンタクトレンズ材料に求められる高い柔軟性、高い酸素透過性、生体適合性も得られる。従って、従来より優れた眼鏡用レンズ材料やコンタクトレンズ材料が実現される。

【0063】また、この出願のポリウレタンの製造方法によれば、生体適合性を見え、備え従来より優れた眼鏡用レンズ材料やコンタクトレンズ材料となるポリウレタンを効率的に製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.

識別記号

G02B 1/04

G02C 7/02

7/04

F1

G02B 1/04

G02C 7/02

7/04